DOI:10.11931/guihaia.gxzw201812003

‘恭城月柿’不同生育期果实和叶片单宁组分含量的变化

陆笛[1]，黄思婕[1]，龙明华[1]，孙宁静[2*]

（1. 广西大学 农学院，南宁 530004；2. 保山学院 资源环境学院，云南 保山 678000）

摘要：柿单宁是一种重要的食品功能成分，广泛应用于食品、医疗等领域，研究柿单宁的生物生产特性对其产业应用具有重要意义。因此，该研究以广西特色涩柿品种‘恭城月柿’为实验材料，揭示其果实和叶片中可溶性单宁及单宁组分含量随着生长发育进程的变化规律，为柿单宁的功能性开发利用提供基础数据。实验测定了幼果期、膨大期、成熟前期、成熟期和成熟后期柿果肉、果皮和叶片的可溶性单宁含量，并利用液质联用色谱对全部样品中 6 种单宁组分[没食子酸（GA）、没食子儿茶素（GC）、儿茶素（CA）、芦丁（Rutin）、表没食子儿茶素（EGC）和表儿茶素（EC）]进行了定量分析。结果表明：柿果肉和果皮中含有丰富的可溶性单宁，在膨大期含量最高，分别达到 21.93 mg g^{-1} 和 18.41 mg g^{-1}，随着果实进入成熟阶段显著下降；柿叶片的可溶性单宁含量较低，并且在整个生育期内无明显变化。另外，在柿果肉中检测到 GA、GC 和 CA 3 种单宁组分，其中 GA 含量显著高于其他组分；在柿果皮中检测到 GA、GC、CA、Rutin 和 EGC 5 种组分，其中 CA 含量最高，EGC 仅在幼果期和膨大期有痕量检出；在柿叶中检测到全部 6 种单宁组分，其中整个生育期 CA 含量极高，EGC 和 EC 均为痕量检出。由此可知，幼果期至膨大期的柿果实可产出较多可溶性单宁，其中果肉中含有较多的 GA 组分，果皮中含有大量的 CA 组分，柿叶片在整个生育期均可产出极为丰富的 CA 单宁组分。

关键词： 柿，生育期，单宁，组分，液相色谱质谱联用

中图分类号：Q945　　**文献标识码：** A

Changes of tannin component content in persimmon fruits and leaves at different growth and development periods

LU Di[1], HUANG Sijie[1], LONG Minghua[1], SUN Ningjing[2*]

(1. *College of Agriculture, Guangxi University*, Nanning 530004, China; 2. *College of Resources and Environment Sciences, Baoshan University*, Baoshan 678000, Yunnan, China)

Abstract: Persimmon tannin is an important food functional component, which is widely used in food industry, medicine and other fields. Therefore, the study on persimmon tannin biological production pattern has its significance to the industry application. ‘Gongcheng’ Persimmon is the unique cultivar in Guangxi Province, this cultivar is a typical astringent type which means it has high level tannin content. The present research took ‘Gongcheng’ Persimmon as experiment material, to reveal the changes of soluble tannin component content in fruits and leaves with the growth and development progress. And, provided basic data for the functional development and utilization of persimmon tannin. Soluble tannin contents in the flesh, peel and leaves of persimmon fruits at young stage, expansion stage, early mature stage, mature stage and late

---

基金项目：国家自然科学基金（31501809，31860578）；广西自然科学基金（2015GXNSFBA139112）[Supported by the National Natural Science Foundation of China (31501809, 31860578); Guangxi Natural Science Foundation (2015GXNSFBA139112)]。

作者简介：陆笛(1993 –)，女（壮族），广西南宁马山县人，硕士研究生，专业方向为园艺产品采后生物学及贮运，（E-mail）1224490998@qq.com。

***通信作者：**孙宁静，博士，副教授，研究方向为果实采后生物学，(E-mail) snj1204@126.com。

mature stage were determined. Six tannin components such as gallic acid (GA), gallocatechin (GC), catechin (CA), rutin (Rutin), epigallocatechin (EGC) and epigallocatechin (EC) in all samples were quantitatively analyzed by LC-MS. The results showed that soluble tannin were rich in persimmon flesh and skin, and the content was the highest in the expansion stage, reaching 21.93 mg g^{-1} and 18.41 mg g^{-1}, then decreased significantly as fruit matured. The soluble tannin content in persimmon leaf was low, and there was no significant changes during the whole growth period. In addition, three tannin components like GA, GC and CA were detected in persimmon flesh, while GA content was significantly higher than other components. Five components such as GA, GC, CA, Rutin and EGC were detected in persimmon peel, while the content of CA was the highest, and EGC only had trace detection at young and expansion stages. All six tannin components were detected in persimmon leaves, among which CA content was markedly high during the whole growth period, however both EGC and EC were just detected in trace amounts. Therefore, more soluble tannin production would be found in persimmon fruits from young stage to expansion stage, the flesh contains a great quantity of GA and the peel contains a large amount of CA components. Persimmon leaves could produce abundant CA component in the whole growth period.

Key words: persimmon, growth and development period, tannin, component, LC-MS

柿树属于柿科（Ebenaceae）柿属（*Diospyros* L.）多年生落叶果树，已有 1000 多年的栽培历史（Naval et al., 2010）。柿果实中含有丰富的糖、酸、维生素、胡萝卜素等营养成分，既可鲜食，也可加工成柿饼、饮品等（顾海峰，2007）。此外，柿含有丰富的单宁类物质，高出普通水果十几倍甚至几十倍。单宁是决定果实涩味的主要因子（Sugiura, 1984），具有抗氧化（罗正荣等，2009）、抑菌（董晓倩，2014）、缓解蛇毒（徐淑芬等，2011）、清肺止咳（Itamura et al., 2011）、吸附重金属（罗正荣和张青林，2009）等功效。国内外研究报道，柿叶中含有的多酚类、黄酮类、萜类、香豆素类和甾醇类等多种生理活性物质（任飞，2011；杨琼琼等，2016），具有抗癌、抗衰老、调节免疫等多种药理作用（王燕，2008）。

柿单宁是植物多酚的一种，根据其溶解程度，分为可溶性单宁和不可溶性单宁。研究表明，可溶性单宁是决定柿果实涩味的主要物质。可溶性单宁可用无水甲醇提取，不可溶性单宁不溶于无水甲醇，而溶于甲醇的的水溶液，当提取条件改变时不可溶性单宁可转变为可溶性单宁（胡耀星和谢笔钧，1991；Taira, 1998）。

柿单宁不同于其他水果单宁，具有独特的结构特征（Li et al., 2010）。早在 1923 年，Komats 和 Mutsua 就对柿单宁分子进行了研究，从柿果实提出多酚类物质，并把这种物质命名为“柿子素” (张宝善和陈绵屏，1997)。其后，Matsuo & Ito(1978)采用 NMR 的手段鉴定其结构，并提出其主要的组成结构分子为 4 种儿茶素类(Flavanpentol)单体——表儿茶素(EC)、表儿茶素没食子酸（ECG）、表没食子酸酸儿茶素（EGC）和表没食子酸儿茶素没食子酸（EGCG），组成比例为 1:1:2:2，并推测出其分子量约为 13 000。前人研究发现，200 g 的涩柿约含有 80 g 儿茶素类，且仅为 EC 和 EGCG，其余则为 3 g 的可溶性单宁（Salvador et al., 2007）。

柿单宁分子结构多样且复杂，目前对柿单宁的研究主要集中在初步提纯并验证其抗氧化活性方面，对其组成成分的分析和其他功能性的开发较少。因此本研究以广西主栽的特色涩柿品种‘恭城月柿’为试验材料，研究其不同生育期果实和叶片中可溶性单宁及其单宁组分含量的变化规律，为后续功能性开发提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

供试材料:广西大学植物标本园栽植的‘恭城月柿’品种，分别采摘于 5 个时期：幼果期(2017 年 8 月 9 日)、膨大期（2017 年 8 月 31 日）、成熟前期（2017 年 9 月 30 日）、成熟期（2017 年 10 月 28 日）和成熟后期（2017 年 11 月 19 日）。选取大小均匀、成熟度一致、无病虫害且无机械伤果实和柿叶，分 3 个生物学重复测定其单果重、硬度及总色差，同时分离果肉和果皮，液氮冷冻后保存于-40 ℃，用以后续定量分析。

实验试剂:乙腈，质谱纯（Fisher Chemical 公司）；标准品：儿茶素（CA）、表儿茶素（EC）、没食子酸（GA）、没食子儿茶素（GC）、表没食子儿茶素（EGC）、芦丁（Rutin），含量≥95%（北京索莱宝科技有限公司）；其他试剂均为国产分析纯。

仪器设备:FHM-5 硬度计（日本，TAKEMURA 公司）；超高效液相色谱—四级杆串联飞行时间质谱仪（UPLC-QTOF）（配有可变波长紫外检测器 ADC 和数据采集与分析软件 Masslynx 4. 1 工作站，美国 Waters 公司）；旋转蒸发仪；分析天平；离心机。

1.2 实验方法

1.2.1 单果重、硬度、总色差的测定

每个时期果实分 3 个生物学重复，每个生物学重复随机取 10 个果实，用百分之一天平称量，记录单果重并计算平均值。

硬度的测定选取质构仪 TA.XT.plus（英国，Stable Micro Systems 公司）对果实硬度进行测定，分别选取柿果实赤道上相反方向的两个面，削去果皮，采用直径为 5 mm 的圆柱形探头进行穿刺测定。

总色差的测定采用 CR-10 色差计对果实色差进行测定(日本，KONICA MINOLTA 公司)，记录 L、a、b 值，计算总色差△E 值。

1.2.2 可溶性单宁的测定

可溶性单宁的测定参照 Taira（1996）的方法并做部分改良。取 5 g 果肉（果皮、柿叶）加入 80%的甲醇 25 mL，室温下放置 10 min，期间摇动 3 次，于温度为 4 ℃，转速为 9 500 r s^{-1} 条件下离心 20 min，重复提取两次，合并提取液，用 80%的甲醇定容至 100 mL。样液稀释至 1 000 mL，取稀释后的待测样液 1 mL，加入 6 mL 蒸馏水，摇匀后加入 0.5 mL 1N 的福林酚试剂，摇匀，静置 3 min，然后再加入 1 mL 饱和 Na_2CO_3 溶液和 1.5 mL 的蒸馏水，摇匀，避光条件下静置 1 h，于 725 nm 处测定吸光值。

1.2.3 单宁组分测定

样品制备：提取方法同 1.2.2 方法，将粗提液浓缩至 10 mL，取 1 mL 于 0. 22 μm 微孔滤膜过滤后装入 2 mL 进样瓶备用。

色谱条件：色谱柱 Waters Acquity-BCH C18（100 mm ×2.1 mm，0.18 μm），流速 0. 2 mL min^{-1}，柱温 30 ℃，二极管阵列检测器（ADC）检测波长 280 nm，进样量 2 μL，梯度洗脱条件见表 1。

表 1 梯度洗脱条件

Table 1 Conditions of gradient elutions

时间 Time(min)	流动相 A Moving phase A 0.1%甲酸水 Formic acid water (%)	流动相 B Moving phase B 乙腈 Acetonitrile (%)
0	95	5
5	95	5
7	30	70
10	15	85
12	15	85
12.1	95	5

15	95	5

质谱条件：采用电离子喷雾（ESI）法。毛细管电压 2.5 kV，锥孔电压 30 V，扫描范围 50~1 200 Da，离子源温度 100 ℃，脱溶剂温度 350 ℃，锥孔气流量 50 L h^{-1}，脱溶剂气流量 700 L h^{-1}。

标准溶液的配置：称取 GC，EC，EGC，GA，CA，Rutin 各 1.0 mg 于 10 mL 容量瓶中，用甲醇溶解并定容至刻度，配成标准混合样品储备液。使用前将混合母液用甲醇分别稀释成 0.2 μg mL^{-1}、0.4 μg mL^{-1}、0.6 μg mL^{-1}、0.8 μg mL^{-1}、1.0 μg mL^{-1} 等不同浓度的混合标样，分别取 1 mL 于 0.22 μm 微孔滤膜过滤后装入 2 mL 进样瓶备用。

1.3 统计分析

采用 SPSS 17.0 软件的单因素方差分析方法对数据进行统计分析，并利用 Excel 2007 进行数据处理及制图。

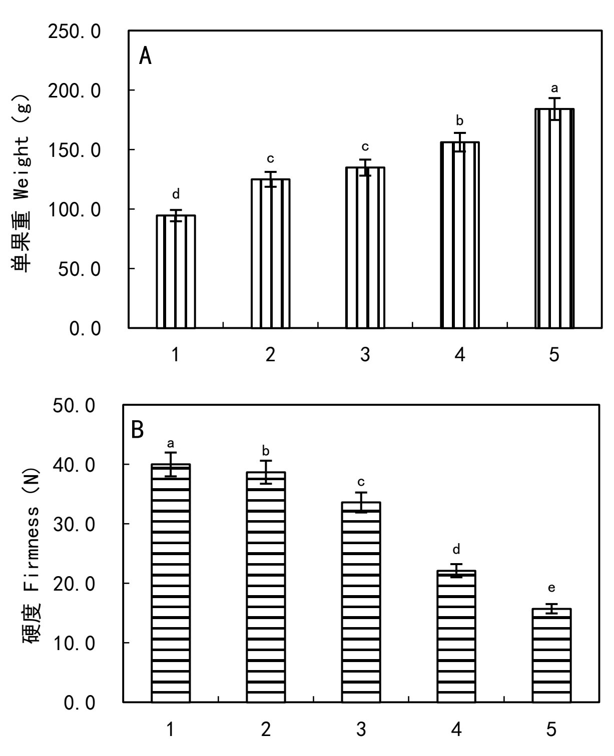
2 结果与分析

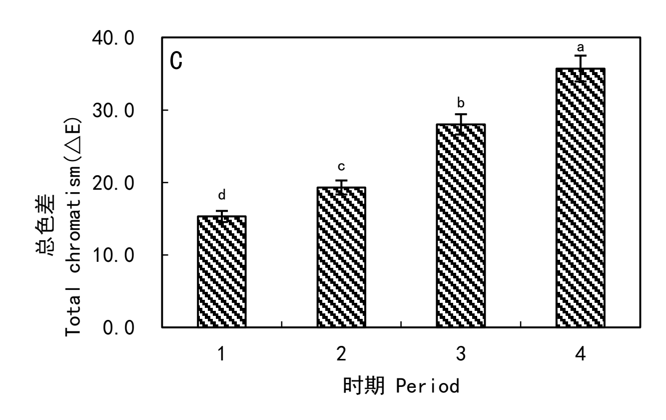
2.1 柿不同时期单果重、硬度、总色差变化规律

由图 1：A 可知，随着柿果实的生长发育，单果重整体呈显著上升趋势。具体地，单果重从幼果期到膨大期上升幅度最大，上升了 30.47 g；膨大期到成熟前期增幅最小，仅上升了 9.86 g，说明从幼果期到膨大期果实发育迅速，膨大期到成熟前期发育缓慢。

由图 1：B 可知，柿果实的硬度呈明显下降趋势，其中从成熟前期到成熟期果实的硬度下降最为显著，降低了 11.46 N。

由图 1：C 可知，随着果实的成熟，总色差△E 值显著上升，其中成熟前期到成熟期增幅最大，增长了 8.7，说明此时果实转色成熟。





注： **1**. 幼果期；**2**. 膨大期；**3**. 成熟前期；**4**. 成熟期；**5**. 成熟后期。图柱上不同小写字母表示差异显著（*P*＜0.05）。下同。

Note: **1**. Young stage; **2**. Expansion stage; **3**. Early mature stage; **4**. Mature stage; **5**. Late mature stage. Different lowercase letters on the graph column indicate significant difference (*P*<0.05). The same below.

图 1 不同时期果实单果重（**A**）、硬度（**B**）和总色差（**C**）的变化

Fig.1 Changes of fruit weight (**A**), firmness (**B**) and total chromatism difference (**C**) in different periods

2.2 柿不同时期不同部位可溶性单宁含量的变化

由图 2 可知，柿果肉和果皮中可溶性均在膨大期含量最高，分别为 21.93 mg g^{-1} 和 18.41 mg g^{-1}，进入成熟阶段后，可溶性单宁含量显著下降，于成熟后期降至最低，分别为 11.27 mg g^{-1} 和 2.47 mg g^{-1}；各时期柿叶中的可溶性单宁含量在 5.51～9.43 mg g^{-1} 之间波动，相对于柿果实含量变异系数小，并且在成熟后期可溶性单宁含量出现升高，说明叶片和柿果实的可溶性单宁含量动态变化不一致。

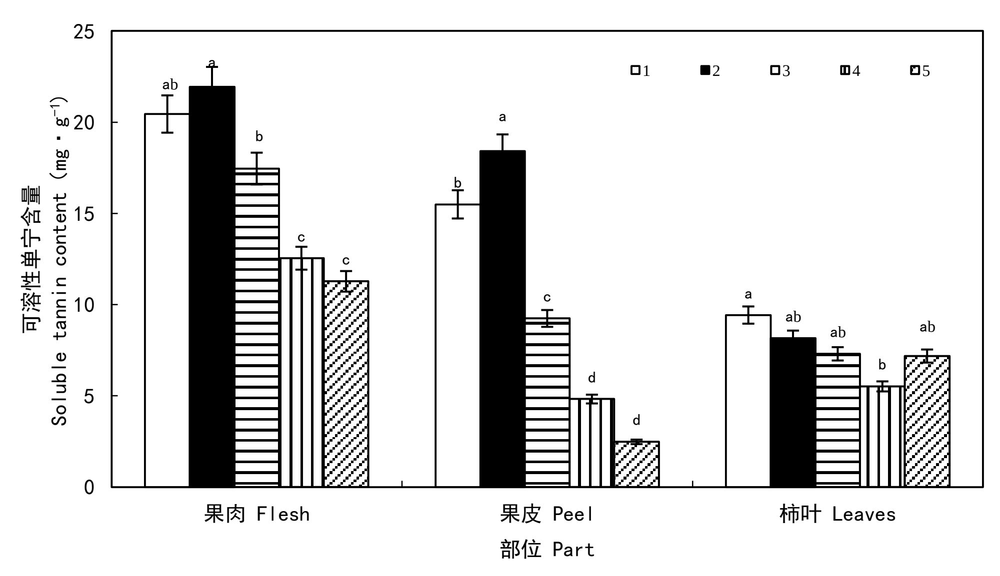


图 2 不同部位不同时期可溶性单宁含量的变化

Fig.2 Changes of soluble tannin content in different periods of different parts

2.3 柿不同时期不同部位单宁组分的差异

2.3.1 单宁混合标准品的液相色谱分析

对比混合标准品色谱图中峰的保留时间、相对分子质量和主要质谱碎片峰（图 3），并

参照文献(胡湘蜀等，2015)，推测化合物如表 2。结合标准品对照，初步鉴定了这 6 种单宁组分在不同生育期的果实和叶片中均有不同呈现，且含量不尽相同。

标准曲线的绘制见表 3，6 种标准品的进样浓度与峰面积呈现良好的线性关系，相关系数均大于 0.99，以最低浓度 0.20 μg mL^{-1} 的混合标准品，用甲醇作为溶剂做不同配比的稀释，得出 6 种标准品的检出限在 0.10～0.30 μg mL^{-1} 的范围中。

同时进行精密度、稳定性、回收率的试验，精密度在 1.20～2.00 之间，稳定性在 1.20～1.89 之间，回收率在 96.70～100.50 之间，本试验方法精密度良好，稳定性符合要求，回收率高，准确可行。

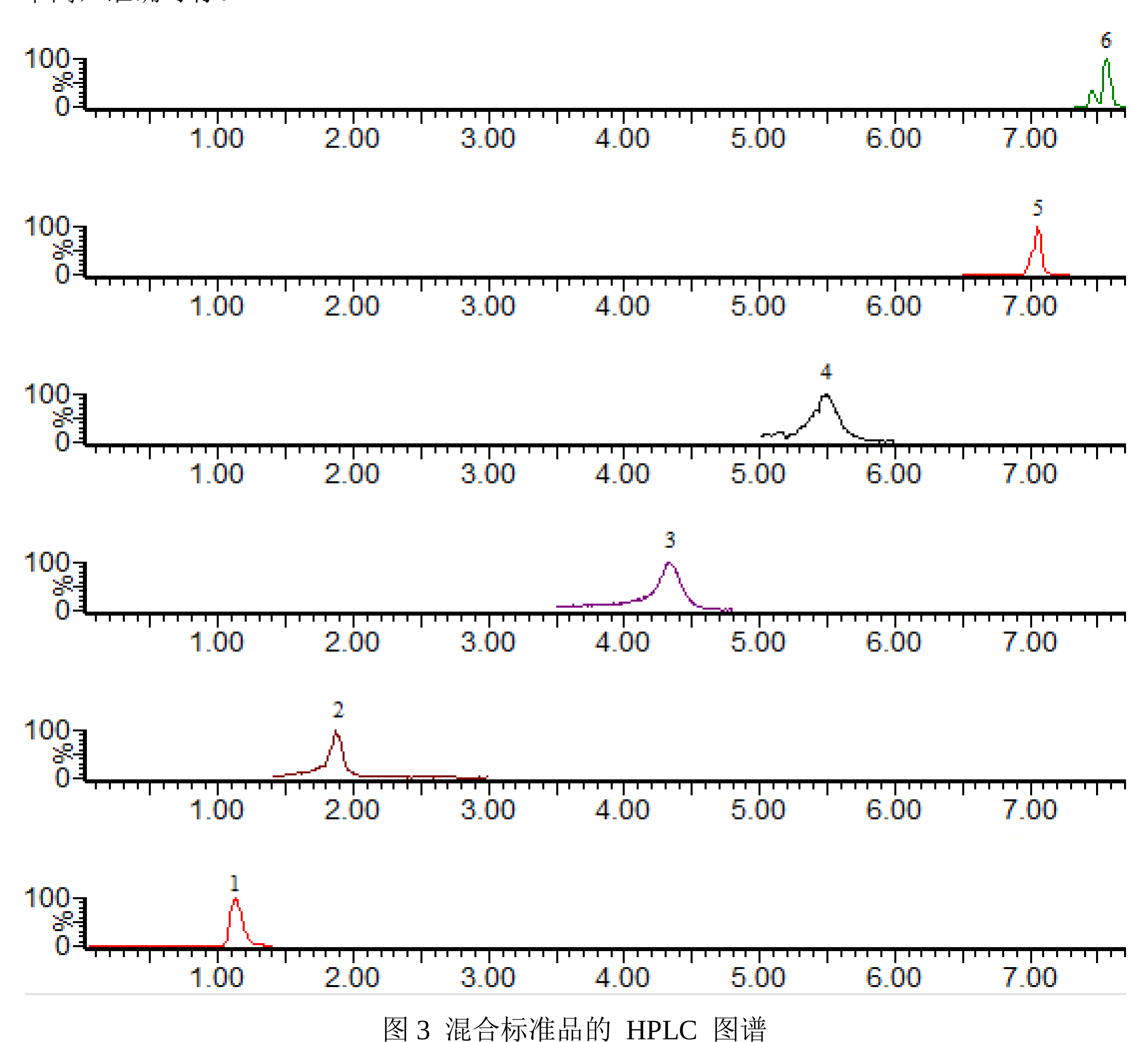


图 3 混合标准品的 HPLC 图谱

Fig.3 HPLC chromatograms of mixed standards

表 2 HPLC-ESI-MS 定性分析结果

Table 2 Qualitative analysis by HPLC-ESI-MS

峰号 Peak number	保留时间 Retention time (min)	分子离子峰 Molecular ion peak(m z^{-1})	定性离子峰 Qualitative ion peak(m z^{-1})	定量离子峰 Quantitative ion peak(m z^{-1})	相对分子质量 Relative molecular mass	推测化合物 Speculative compound
1	1.12	169.0144	—	125.0247	170.12	没食子酸 Gallic acid
2	1.88	305.0663	219.0660	125.0242	306.27	没食子儿茶素 Gallocatechin
3	4.32	305.0663	167.0346	125.0241	306.27	表没食子儿茶素 Epigallocatechin
4	5.41	289.0716	245.0819	203.0710	290.27	儿茶素 Catechin
5	7.05	289.0717	245.0820	203.0715	290.27	表儿茶素 Epicatechin
6	7.44	609.1469	301.0347	300.0278	610.51	芦丁 Rutin

表 3 六种组分的线性方程

Table 3 Linear equations of the six standard compounds

标准品 Standard	线性回归方程 Linear regression equation ρ(μg mL^{-1})	相关系数 Correlation coefficient (*r*)	检出限 Detection limit ρ(μg mL^{-1})
没食子酸 Gallic acid	$y = 15\ 085x - 1\ 567.8$	0.999 5	0.31
没食子儿茶素 Gallocatechin	$y = 23\ 065x - 5\ 270.9$	0.996 7	0.15
表没食子儿茶素 Epigallocatechin	$y = 12\ 786x - 1\ 974.9$	0.997 4	0.30
儿茶素 Catechin	$y = 16\ 028x - 2\ 916.9$	0.994 8	0.23
表儿茶素 Epicatechin	$y = 58\ 379x - 1\ 229.1$	0.995 0	0.25
芦丁 Rutin	$y = 60\ 186x - 1\ 964.2$	0.990 6	0.10

2.3.2 柿样品中各单宁组分含量

2.3.2.1 柿果肉中各单宁组分含量

由图 4 可知，柿果肉中检出 3 类单宁组分，分别为 GA、GC 和 CA，其中 GA 含量明显最高，其次是 CA 的含量，GC 的含量始终处于较低水平。随着果实的成熟，GA 的含量呈现先下降后上升再下降的趋势，在幼果期最高，为 215.61 μg g^{-1}，进入成熟阶段后显著下降，在成熟前期达到最低值，为 141.82 μg g^{-1}；CA 的含量在幼果期后显著上升，并且始终处于相对较高的水平上，最高值出现在成熟后期，为 31.87 μg g^{-1}；相较于 GA 和 CA 的含量，

GC 含量明显偏低，在 1.57～2.18 μg g^{-1} 之间浮动，变化较为平缓。

含量 Content（μg·g^{-1}）

250
200
150
100
50
0

□1 ■2 □3 □4 □5

GA GC CA

组分 Component

注： **GA**. 没食子酸；**GC**. 没食子儿茶素；**CA**. 儿茶素。下同。

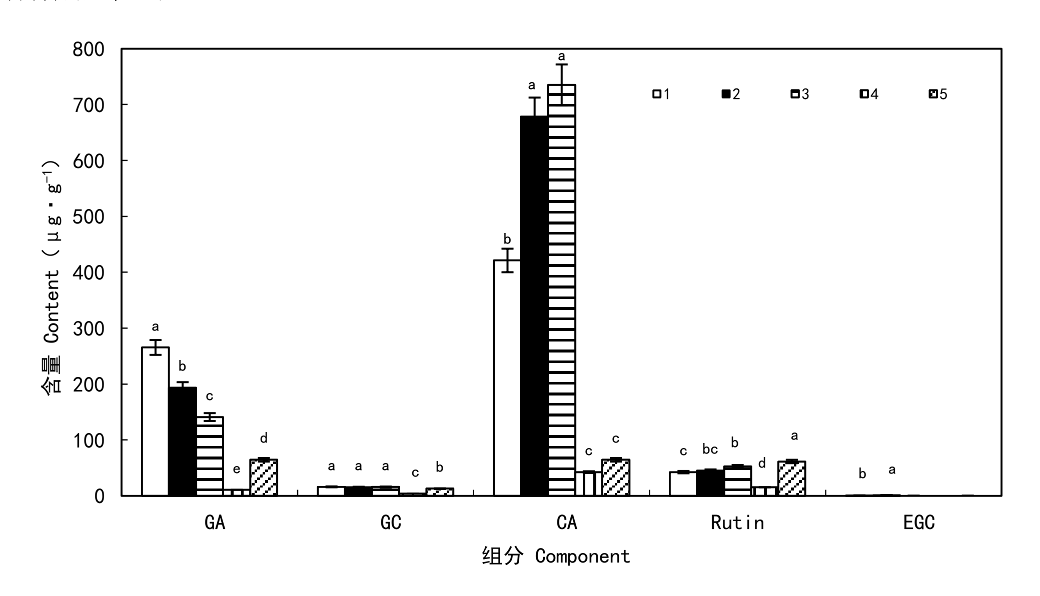
Note: **GA**. Gallic acid; **GC**. Gallic catechin; **CA**. Catechin. The same below.

图 4 柿果肉中各时期单宁组分 GA、GC、CA 含量的变化

Fig.4 Changes of contents of GA, GC and CA in tannins of persimmon pulp

2.3.2.2 柿果皮中各单宁组分含量

由图 5 可知，柿果皮中检出的单宁类组分有 GA、GC、CA、Rutin 和 EGC，CA 的含量显著高于其他组分。在整个生育期中，CA 在成熟前期含量最多，为 735.08 μg g^{-1}，随后迅速降至 42.43 μg g^{-1}，差异明显；GA 在柿果皮中的含量仅次于 CA，不同时期含量差异显著，在幼果期含量最高，为 265.44 μg g^{-1}，成熟期迅速降至最低值 10.78 μg g^{-1}；Rutin 和 GC 的含量变化趋势相同，均在成熟期含量最低，其余时期变化不明显。EGC 仅在幼果期和膨大期有痕量检出。



注：**Rutin**. 芦丁；**EGC**. 表没食子儿茶素。下同。

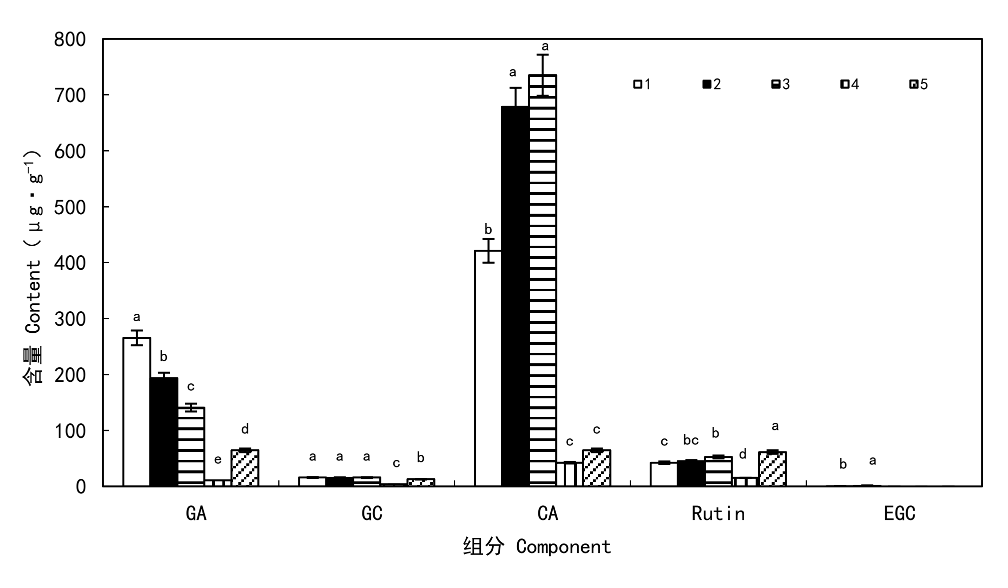
Note: **Rutin**. Rutin; **EGC**. Epigastric catechin. The same below.

图 5 柿果皮中各时期单宁组分 GA、GC、CA、Rutin、EGC 含量的变化

Fig.5 Changes of contents of GA, GC, CA, Rutin and EGC in tannins of persimmon peel

2.3.2.3 柿叶中各单宁组分含量

由图 6 可知，6 种单宁组分在柿叶中均检出，且 CA 含量最高。随着柿果实的生长发育，柿叶中的 CA 和 GC 的含量呈先下降后上升趋势，且均在幼果期含量最高，分别为 2787.24 μg g-1 和 132.15 μg g-1，CA 在成熟前期迅速降至最低值 1240.14 μg g-1，与果实生长初期差异显著，而 GC 在成熟期含量最低，为 36.78 μg g-1；Rutin 的含量总体呈缓慢下降趋势，在幼果期含量最高，为 66.07 μg g-1；GA 在成熟前期含量最高，为 49.23 μg·g-1，成熟前期前后含量差异显著；EGC 有微量在幼果期和膨大期检出，膨大期后已无法测到；EC 在各时期有痕量检出。



注：**EC**. 表儿茶素。

Note: **EC**. Epicatechin.

图 6 柿叶中各时期单宁组分 GA、GC、CA、Rutin、EGC、EC 含量的变化

Fig.6 Changes of contents of GA, GC, CA, Rutin, EGC and EC in tannins of persimmon leaves

3 结论与讨论

3.1 不同生育期柿单宁生物生产特性

我国主要栽培的是涩柿品种，可溶性单宁是果实产生涩味的重要因子，涩柿果实中含有 0.13%～1.54%的可溶性单宁（董士远等，2002）。在鲜果消费上，涩柿果实成熟后可溶性单宁含量仍在感官阈值以上，需进行人工脱涩处理，使可溶性单宁转变为不可溶性单宁方可食用（Taira & Itamura, 2008）。而食品、医疗以及工业领域对柿单宁的利用中，可溶性单宁为重要的功能成分。前人研究表明，柿果实生长初期含有丰富的可溶性单宁，随着果实的成熟，可溶性单宁转化为不可溶性单宁，含量下降，果实涩味降低（Taira, 1998）。该研究‘恭城月柿’幼果期和膨大期的果实的可溶性单宁含量较高，进入成熟阶段后，单宁含量缓慢下降，成熟前后柿单宁含量变化差异显著，这与 Taira（1998），韩卫娟（2015）等的研究结论一致，其机理可能与 Yonemori et al.（2003）提出的果实在生长发育过程中单宁细胞稀释理论有关。同时，该研究发现柿叶片中可溶性单宁含量自幼果期缓慢下降，成熟后期稍有升高，整个生育期单宁含量变化平稳，这与果实的单宁的含量变化之间不存在动态平衡关系，对韩卫娟（2015）关于柿果实发育年动态变化规律的研究结果进行了补充。

3.2 柿单宁组分在不同生育期和不同果实部位中的分布规律

费学谦等（1999）人研究表明，柿果肉主要单宁类成分有没食子酸（GA）、没食子儿茶素（GC）和儿茶素（CA），且在涩柿果实整个生育期中 GA 的含量始终最高，GC 和 CA 的含量则始终处于较低水平，这三类成分的相对含量与果实的甘涩程度紧密相关。柿果皮中可分离出 GA、CA、Rutin 和 EC 等单宁组分（任飞，2011；王燕，2008）。柿片中已鉴定出 GA 和 Rutin 单宁组分（李羽晗等，2018）。但是，前人对柿不同部位单宁组分的研究较为零散，迄今为止，尚未有关于柿不同部位全部单宁组分的系统研究。

该实验通过对柿不同部位的单宁组分及其在整个生育期的变化规律的研究发现，果实和叶片均含 GA、GC 和 CA 组分，其中柿果肉中的 GA 含量最高，其次是 CA 的含量，GC 的含量则较低，这与前人研究结果相符。柿果皮中 CA 的含量显著高于其他组分，且各组分含量均在成熟期降到最低，说明此时单宁组分可能存在降解，或是凝聚成单宁大分子。柿叶片中检出全部 6 类单宁组分，且 CA 的含量最丰富，其含量与柿果实中的含量变化趋势刚好相反，两部位间是否存在动态平衡关系，需做进一步研究。以上研究结果表明，柿不同部位的单宁组分构成有差异，同一组分在不同时期的含量也不同，其中检测到含量最为丰富的 GA 和 CA 组分，因其具有有抗氧化、抑菌消炎、抗病毒等多种药用价值（施沈佳等，2019；乔小燕等，2019），可以作为柿单宁的有效成分更好地开发利用。

综上所述，‘恭城月柿’成熟前果实可生产大量可溶性单宁，同时果肉中含有较高的 GA 组分，果皮和叶片中含有丰富的 CA 组分。研究通过探明柿单宁的生物生产特性，为柿单宁及其组分的功能性开发利用提供参考。

参考文献：

DONG XQ, 2014. Determination of persimmon tannin and its metabolism by rats’ intestinal flora [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University. [董晓倩，2014. 柿单宁含量测定及肠道菌群对其代谢的研究[D]. 武汉：华中农业大学.]

DONG SY, ZHANG P, JI SJ, 2002. Effect of removing astringency with CO2 on storage and quality of persimmon fruit[J]. Food Sci, 23(10) : 105-109. [董士远，张平，纪淑娟，2002. CO2 脱涩处理对柿果贮藏品质的影响[J]. 食品科学，23(10): 105-109.]

DING K, HU WS, GUO LB, et al., 2012. Study on the separation and identification of polyphenols in persimmon using LC/MS coupling techniques[J]. Chin Agric Bull, 28(24): 270-277. [丁轲，胡婉珊，郭琳博等，2012. 基于液质联用检测柿子多酚成分的分离与鉴定[J]. 中国农学通报，28(24): 270-277.]

FEI XQ, ZHOU LH, GONG BC, 1999. Differences of the components of tannin among three types of persimmon fruits and characteristics of tannin from ‘Luotian Tianshi’[J]. For Res, (04): 369-373. [费学谦，周立红，龚榜初，1999. 不同甘、涩类型柿果实单宁组成的差异及罗田甜柿单宁的特性[J]. 林业科学研究，(04): 369-373.]

GU HF, 2007. Study on the characteristics, structures of persimmon tannin and its interaction with some snake venom proteins[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University. [顾海峰，2007. 柿子单宁的性质、结构及其与几种蛇毒蛋白的相互作用研究[D]. 武汉：华中农业大学.]

HAN WJ, LI JR, LIANG YQ, et al., 2015. Annual variation of soluble tannin in the fruits and leaves of persimmon[J]. J Nanjing For Univ (Nat Sci Ed), 39(06): 61-66. [韩卫娟，李加茹，梁玉琴等，2015. 柿果实和叶片中可溶性单宁含量的年变化[J]. 南京林业大学学报(自然科学版)，39(06)：61-66.]

HILLIS WE, 1958. Formation of condensed tannins in plants[J]. Nature, 11: 1371.

HU YX, XIE BJ, 1991. Study on the cause and prevention of astringency of persimmon sauce[J]. J

Huazhong Agric Univ, 10(1): 112-116.［胡耀星，谢笔钧，1991. 柿酱复涩的成因和防止复涩方法的研究[J]. 华中农业大学学报，10(1): 112-116.］

HU XB, YAN XR, SU JH, et al., 2015. Simultaneous determination of 17 polyphenols in tea polyphenols by liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Chin J Anal Labor, 34(07): 822-826.［胡湘蜀，寇兴然，苏建辉等，2015. 液质联用法同时测定茶多酚中 17 种多酚物质[J]. 分析试验室，34(07): 822-826.］

ITAMURA H, SUN N, NIMURA M, et al., 2011. Effect of ingestion of the Japanese persimmon ‘Saijo’ fruit on ethanol levels in the blood of humans and rats[J]. Food Pres Sci, 37: 155-165.

LUO ZR, ZHANG QL, 2009. Diversified product development of persimmon and functional expansion of persimmon tannin[C]. Proceedings of the 4th National Conference on Persimmon Production and Research Progress. 103-109.［罗正荣，张青林，2009. 柿多元化产品开发及柿单宁的功能扩展[C]. 第四届全国柿生产和科研进展研讨会论文集. 103-109.］

LI CM, LEVERENCE R, TROMBLEY JD, et al., 2010. High molecular weight persimmon (*Diospyros kaki* L.) proanthocyanidin: A highly galloylated, a-linked tannin with an unusual flavonol terminal unit, myricetin[J]. J Agric Food Chem, 58(16): 9033-9042.

LI YH, WANG X, SHI JX, et al., 2018. Study on the chemical components of the leaves of Diospyros kaki[J]. West Chin J Pharm Sci, 33(04): 388-392.［李羽晗，王欣，石继祥等，2018. 柿叶的化学成分研究[J]. 华西药学杂志，33(04): 388-392.］

MATSUO T, ITO S, 1978. The chemical structure of kaki-tannin from immature fruit of the persimmon (*Diospyros kaki* L.)[J]. Agrie Biol Chem, 1978, 42(9):1637-1643.

NAVAL M, ZURIAGA E, PECCHIOLI S, et al., 2010. Analysis of genetic diversity among persimmon cultivares using microsatellite markers[J]. Tree Genetics & Genomes, 6(5): 677-687.

QIAO XY, HUANG HL, LI B, et al., 2019. Research on Characteristics of Catechins in Hakka Tea Germplasm Resources in Guangdon[J]. Acta Agric Jiangxi, 31(01): 26-29.［乔小燕, 黄华林, 李波等, 2019. 广东客家茶树种质资源儿茶素特性分析[J]. 江西农业学报, 31(01): 26-29.］

REN F, 2011. Study on the chemical constituents and antioxidant activity of persimmon (diospyros kaki) peel[D]. Yangling: Northwest Agriculture and Forestry University.［任飞，2011. 柿子皮化学成分及抗氧化活性研究[D]. 杨凌：西北农林科技大学.］

SUGIURA A, 1984. The origin of persimmon and its cultivar differ-entiation[J]. Rec Advan Plant Breed, 25: 30-37.

SALVADOR A, ARNAL L, BBSADA C, 2007. Physiological andstructural changes during ripening and deastringencytreatment of persimmon fruit ‘Rojo Brillante’[J]. Postharvest Biol Technol, (12): 12-16.

SHI SJ, LI JY, LI ZY, et al., 2019. Study on Interaction Between Gallic Acid and Bovine Hemoglobin[J]. Curr Biotechnol, (01): 54-61.［施沈佳，李剑瑛，黎中宝等，2019. 没食子酸与牛血红蛋白相互作用的研究[J]. 生物技术进展，(01): 54-61.］

TAIRA S, 1996. Astringency in persimmon[M]. LINSKENS HF , JACKSON JF (eds.). Modern methods of plant analysis (vol. 18): Fruit analysis. Berlin: Springer-Verlag: 97-110.

TAIRA S, 1998. Accumulation of soluble and insoluble tannins during fruit development in nonastringent and astringent persimmon[J]. Jpn Soc Hortic Sci, 67(4): 572-576.

WANG Y, 2008. Stuty on deodorization and extraction of polyphenols from persimmon peel[D]. Nanning: Guangxi University.［王燕，2008. 柿子皮多酚物质的提取和除臭活性研究[D]. 南宁：广西大学.］

XU SF, 2011. Study on the detoxifying effect of a key fraction from persimmon tannin

against snake venom and its structural characterization[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University.［徐淑芬，2011. 柿子单宁关键级分的解蛇毒活性研究及其结构表征[D]. 武汉：华中农业大学.］

YANG QQ, LIU XM, LAI F, et al., 2016. Antioxidant activities of different polarity fractions of persimmon veneer tannin on oil[J]. Chin Lipids, 41(5): 45-49.［杨琼琼，刘雄民，赖芳等，2016. 柿木皮单宁不同极性组分对油脂抗氧化作用研究[J]. 中国油脂，41(5): 45-49.

YONEMORI K, IKEGAMI A, KANZAKI S, et al., 2003. Unique features of tannin cells in fruit of pollination constant non-astringent persimmons[J]. Acta Hortic, 601: 31-35.

ZHANG BS, CHEN MP, 1997. Molecular structure of persimmon tannin [J]. Food Res Dev, (04): 13-14.［张宝善，陈绵屏. 柿单宁分子结构的研究进展[J]. 食品研究与开发，1997(04): 13-14.］